

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—185349

⑪ Int. Cl.³

C 08 L 77/00

C 08 K 3/16

識別記号

CAM

庁内整理番号

6820—4 J

6911—4 J

⑬ 公開 昭和57年(1982)11月15日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 包装用ポリアミドフィルム

⑮ 特 願 昭56—54372

⑯ 出 願 昭56(1981)4月13日

⑰ 発 明 者 阿部晃一

大津市園山1丁目1番1号東レ

株式会社滋賀事業場内

⑱ 発 明 者 河上憲市

⑲ 発 明 者 吉井俊哉

大津市園山1丁目1番1号東レ

株式会社滋賀事業場内

⑳ 出 願 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目

2番地

明 細 書

1. 発明の名称 包装用ポリアミドフィルム

2. 特許請求の範囲

少なくとも一種類の金属ハロゲン化物を1.0～13.0モル％含有せしめた包装用ポリアミドフィルム。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、金属ハロゲン化物を含有するガス透過性の小さい包装用ポリアミドフィルムに関するものである。

ポリエーカプロラクタム、ポリヘキサメチレンアジバミドなどのポリアミドからなるフィルムは、引張強度、強靱性、耐熱性など優れた特性を有しており、しかも酸素などのガス透過性が小さいために食品包装用などに広く用いられている。しかしながら、食品などの保存期間をさらに長くするため、酸素透過性をより一層小さくすることが要求されている。

従来、このような要求に対処するために、ポリ塩化ビニリデンに代表されるような酸素透過性の

小さいポリマをポリアミドフィルム表面に塗布したフィルムや、酸素透過性の小さいポリマであるエチレン—酢酸ビニル共重合体のけん化物をポリアミドに複合積層したフィルムが知られているが、かかるフィルムは、ボイル処理やレトルト、ハイレトルト処理と呼ばれる高温殺菌処理を行なった場合、フィルムが白化したり、膨潤したりするだけでなく、酸素などのガス透過性が大きくなってしまうという欠点があつた。

また、かかるフィルムは、それを製造する際に異種ポリマの塗布、複合等の操作が必要となるため生産性が著しく悪くなるという欠点があつた。

本発明の目的は、上記従来技術の欠点を解消せしめ、包装用フィルムとしてポリアミドフィルムが有している有用な諸特性、すなわち、耐熱性、強靱性、透明性、印刷適性、ラミネート適性などを損うことなく、酸素、窒素、水素、ヘリウム、アルゴンなどのガス透過性を小さく、具体的にはもとのポリアミドフィルムの4以下のガス透過性に小さくせしめたポリアミドフィルムを提供せん

とするものである。

すなわち 本発明は上記目的を達成するため、次の構成、すなわち、少なくとも一種類の金属ハロゲン化物を、1.0～13.0モル多含有せしめた包装用ポリアミドフィルムを特徴とするものである。

本発明において、ポリアミドに含有せしめる金属ハロゲン化物の含有量は、1.0モル多以上、好ましくは4.0モル多以上でないと、ガス透過性を小さくする効果は発現しない。また逆に含有量が13.0モル多を超えるとガス透過性が急激に大きくなつてしまふ。2種以上の金属ハロゲン化物を含有させる場合は、その合計含有量が上記範囲を満足するようにする必要がある。

本発明において、ポリアミドに含有せしめる金属ハロゲン化物とは、次の元素からなる化合物をいう。

すなわち、金属とは元素周期表のⅠa～Ⅷa族、Ⅰb～Ⅷb族、Ⅷ族の中から任意に選ばれた元素であり、ハロゲンとは元素周期表のⅦb族の中から

バルト、臭化亜鉛、塩化ニッケル。

(4) 塩化ベリリウム、塩化ランタン、塩化セリウム、塩化モリブデン、塩化クロム。

(5) 臭化銅、塩化マンガン。

(6) 塩化カルシウムカリウム、塩化アルミニウムナトリウム、塩化マグネシウムナトリウム。

なお、2種類以上の金属ハロゲン化物を含有せしめる場合は、任意の組み合わせで選択して用いられよう。

本発明に用いるポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12などの脂肪族ポリアミド、および、それらの共重合体、そしてポリヘキサメチレンイソフタラミド、ポリヘキサメチレン(イソフタラミド/テレフタラミド)共重合体、ポリメタキシリレンアジバミド、ポリ(メタキシリレン/パラキシリレン)アジバミドなどの芳香族ポリアミドが挙げられる。特に好ましいポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6/66共重合体(共重合重量比が95/5～80/20の範囲のもの)、ポ

特開昭57-185349(2)

任意に選ばれた元素である。

本発明で含有せしめる金属ハロゲン化物の中で好ましいものは、次の特性を有するものである。すなわち、

- (1) 金属ハロゲン化物を構成する金属のうち、少なくとも一つの金属の第1イオン化ポテンシャルが10.0V以下であるもの。
- (2) 金属ハロゲン化物を構成する金属が、Ⅰa族のみから成る場合は、少なくとも一つの金属のイオン結晶半径が0.9Å(オングストローム)以下であるもの。

本発明で含有せしめる金属ハロゲン化物の代表例としては、次に示すようなものがあるが、もちろんこれに限られるわけではない。

- (1) 塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、炭化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、塩化ストロンチウム。
- (2) 塩化リチウム、臭化リチウム、炭化リチウム。
- (3) 塩化コバルト、塩化銅、塩化亜鉛、臭化コ

リヘキサメチレンイソフタラミド、ポリメタキシリレンアジバミドなどである。もちろんこれらは単独で用いてもよいし、また2成分以上をブレンドしたもの、例えば、ナイロン6とポリメタキシリレンアジバミドのブレンドのように、脂肪族ポリアミドと芳香族ポリアミドをブレンドして用いてもよい。

本発明のフィルムの形態としては、未延伸フィルム、一軸延伸フィルム、二軸延伸フィルムのいずれであつてもよいが、特に二軸延伸フィルムが好ましい。なお、本発明のフィルムは、他の基材上に被覆されたフィルムであつてもよい。

次に本発明フィルムの製造方法について説明するが、必ずしもこれに限定されるものではない。

ポリアミドに金属ハロゲン化物を含有せしめる方法としては、ポリアミドの重合前、重合中、あるいは重合後に金属ハロゲン化物を添加してもよく、あるいはポリアミドのパウダーまたはペレットに金属ハロゲン化物を混合してもよい。

また、ポリアミドのペレットやパウダーあるいは

はいつたん作られたポリアミドの未延伸、一軸延伸、二軸延伸フィルムを金属ハロゲン化物の溶液中に浸漬せしめる方法であつてもよい。なお、ポリアミドには必要に応じて各種の添加剤（例えばタルク、シリカ、ステアリン酸カルシウム、エチレンビスステアリルアミドなど）を添加してもよい。

次にポリアミドとしてナイロン6を用いた場合の一例を説明する。ナイロン6に金属ハロゲン化物を所定量だけ添加した組成物を、260～300℃でシート状に溶融押出し、これを30～80℃に冷却して固化せしめ、未延伸フィルムを作る。次に未延伸フィルムを50～140℃に加熱し、延伸速度 $10^4 \sim 10^5$ %/分で長手方向に2.5～4.5倍に延伸する。この一軸延伸フィルムを60～140℃に加熱し、延伸速度 $1 \times 10^5 \sim 4 \times 10^5$ %/分で幅方向に3.0～5.0倍延伸する。この後必要に応じて、180～220℃で0.5～1.0秒間熱処理する。またフィルムの結晶化度をより高くしたい場合には、熱処理時間を長くしたり、湿熱処理を行

なつてもよい。以上の記述は長手方向、幅方向の順に延伸する場合について述べたが、この順序を逆にしてもよいし、長手、幅両方向に同時に延伸してもよい。このようにして得られた二軸延伸フィルムに公知のコロナ放電処理（空气中、窒素中、炭酸ガス中等）や火炎処理を施してもよいのは当然である。

本発明のフィルムの構成は上記のごとく、金属ハロゲン化物を含有する単層のポリアミドフィルムであればよいが、本発明のフィルムの両面に金属ハロゲン化物を含有しない複合積層用ポリマ層を設けた複合積層フィルムとすることにより、本発明のフィルムの効果を、より一層発揮させることができる。この場合の複合積層フィルムは、未延伸の、または一軸延伸された本発明フィルムの両面に、複合積層用ポリマを複合積層し、必要ならばその後長手方向および/または幅方向に延伸して製造する。また必要に応じてアンカーコート接着剤層を間にはさんでもよい。この場合の好ましい複合積層用ポリマとしては、ナイロン6、

ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12、ポリメタキシリレンアジバミド、ポリヘキサメチレンイソフタラミドなどのポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、“アドマー”（三井石油化学製）、“サーリン”（デュポン製）、“モルデックス”（住友ベークライト製）などの変性ポリオレフィンなどであるが、フィルム製造時等のフィルム屑回収などの生産性を考え合せて、最も好ましい複合積層用ポリマはポリアミドである。

また、ポリアミドとして、くり返し単位中のメチレン基数とアミド基数の比（ CH_2/NHCO ）が5以上、好ましくは7以上の脂肪族ポリアミドを使うのが、耐水性、耐ボイル性、耐レトルト性などの点から望ましい。またこの複合積層フィルムの両外層（金属ハロゲン化物を含まない層）の厚みは、それぞれ1μm以上、好ましくは3μm以上にすることが、耐水性、耐ボイル性、耐レトルト性などの点から望ましい。またこの複合積層フイ

ルムの厚み構成比率としては、金属ハロゲン化物を含有する層(A)と含有しない層(B)との比、 A/B は金属ハロゲン化物を含有するポリアミドの種類により、それぞれ次のように設定することが望ましい。すなわち、内層のポリアミドがナイロン6、ナイロン66などのような脂肪族ポリアミドの場合は、 A/B が1以上好ましくは2.3以上、ポリアミドがヘキサメチレンイソフタラミドのような非晶性の芳香族ポリアミドの場合は、 A/B が0.4以上、好ましくは1以上、ポリアミドがメタキシリレンアジバミドのような結晶性の芳香族ポリアミドの場合は、 A/B が0.1以上、好ましくは0.4以上であるように、設定することが、ガス透過性の点から望ましい。

ここでこの複合積層フィルムの製造法について説明するが、説明を簡略化するために、複合積層用ポリマとしてナイロン610を用いた場合の一例を説明する。ナイロン6に金属ハロゲン化物を所定量だけ添加した組成物と金属ハロゲン化物を含まないナイロン610とを、それぞれ2台の押出機

に供給し、それぞれのポリマを20～300℃で溶融し、3層複合用アソプターを通過させて、金属ハロゲン化物を含むナイロン6層が内層に、金属ハロゲン化物を含まないナイロン610層が両外層になるような3層の溶融体をシート状に押出しこれを30～80℃に冷却して固化せしめ未延伸フィルムを作る。この3層構造の未延伸フィルムを50～140℃になるように加熱し、延伸速度 $10^4 \sim 10^5$ %/分で長手方向に2.5～4.5倍延伸する。この一軸延伸フィルムを60～140℃に加熱し、延伸速度 $1 \times 10^3 \sim 4 \times 10^4$ %/分で幅方向に3.0～5.0倍に延伸する。この後必要に応じて、180～220℃で0.5～1.0秒間熱処理する。またフィルムの結晶化度をより高くしたい場合には熱処理時間を長くしたり、湿熱処理を行なつてもよい。

本発明の金属ハロゲン化物を含有するポリアミドフィルムは、金属ハロゲン化物の種類とその含有量を厳密に規定することにより、金属ハロゲン化物とポリアミドとの特異な相互作用によつて、

イロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12、メタキシリレンアジバミドなどのポリアミドを用いることにより、耐ボイル性、耐レトルト性、強靱性にさらに優れたフィルムとすることができる。

- (2) 複合用ポリマとして、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンを用いることにより、耐透湿性にさらに優れたフィルムとすることができる。

金属ハロゲン化物を含有しないポリアミドフィルムに比べ、次のような特徴を有する。

- (1) 酸素、窒素、炭酸ガス、水素、ヘリウム、アルゴンなどのガス透過性が極端に小さくなる（例えば、酸素透過性が、金属ハロゲン化物を含有しないポリアミドフィルムの $\frac{1}{4}$ 以下になる）。
- (2) フィルムの膜が強くなり、後加工（印刷工程、包装工程など）での作業性が向上する。
- (3) 元来、ポリアミドは、生産性に最も優れている逐次二軸延伸法を用いてフィルム化することが極めて難しいポリマであるが、金属ハロゲン化物を含有させることによつて、たやすく逐次二軸延伸できるようになり、生産性を向上させることができる。

また、本発明のフィルムの両外層に、金属ハロゲン化物を含まない層を設けた複合積層フィルムとすることにより、上記の効果に加えて、さらに次のような効果を付与することができる。

- (1) 複合積層用ポリマとして、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12、メタキシリレンアジバミドなどのポリアミドを用いることにより、耐ボイル性、耐レトルト性、強靱性にさらに優れたフィルムとすることができる。
- (2) 複合用ポリマとして、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンを用いることにより、耐透湿性にさらに優れたフィルムとすることができる。
- (3) 複合用ポリマとして、“アドマー”（三井石油化学製）や“サーリン”（デュボン製）などを用いることにより、耐透湿性、ヒートシール性に優れたフィルムとすることができる。

以上述べてきたように、本発明フィルムはポリアミドフィルムの持つ有用な諸特性、すなわち、強靱性、耐熱性、透明性などを損うことなく、上記のような優れた特性を兼ね備えているので、次に示すような用途に広く用いられる。

- (1) 酸素による劣化や変質を防ぎたい薬品、食品（スナック食品、油菓子、みそなど）の包装。
- (2) 高温殺菌処理（レトルト処理）の必要な食品（畜産製品、水産製品、酪農製品など）の包装。
- (3) 香りの逸散を防ぎたい食品や嗜好品（コーヒー、緑茶、海苔など）の包装。
- (4) 酸化防止と強靱性が共に要求される機械部品の包装。

ここで本発明で用いている用語の説明、および特性値の測定方法と基準をまとめて述べておく。

(1) フィルムの酸素透過性

(a) 測定方法

モダン・コントロール特製酸素透過率測定器 O X - T R N 1 0 0 型を使用し、温度 20℃、相対湿度 0% の状態で測定した。

(b) 評価基準

酸素透過性が、もとのポリアミドフィルムの 1/4 以下になる場合、金属ハロゲン化物の効果があるとした。

(2) フィルム中の金属ハロゲン化物含有量の測定

試料を乾式灰分処理を行なつて溶液化した後原子吸光法によつて金属を定量しその値から金属ハロゲン化物の量を算出した。

(3) モル%

本発明で金属ハロゲン化物含有量の表示に用いているモル%とは、含有している金属ハロゲン化物のモル数を、含有しているポリアミドの繰り返し単位のモル数で除した値に 100 を乗じた値である。

(4) 金属の第 1 イオン化ポテンシャル

に供給し 270℃ でシート状に熔融押出し、これを表面温度 50℃ にコントロールされたキヤステイングドラムに巻きつけて冷却固化し、厚さ 170 μm の未延伸フィルムを作つた。

この未延伸フィルムを T. M. Long 社製フィルムストレッチャーを用いて 80℃ で 20 秒間予熱した後、長手方向、幅方向にそれぞれ 3 倍ずつ同時二軸延伸した。この時の延伸速度は 3.000%/分であつた。延伸直後 190℃ で 20 秒間緊張熱処理を行なつた。このフィルムの塩化リチウム含有量を測定したところ、6.3 モル% であり、添加量とはほぼ同じであることを確認した。このようにして得られた二軸延伸フィルムの酸素透過性を測定した結果、15 μm あたり、8 cc/m², 24hrs. であつた。また塩化リチウムの添加量を 0~20 モル% の範囲で変更し、上記と全く同じ条件で二軸延伸フィルムを作り、それらのフィルムの塩化リチウム含有量と酸素透過性を測定した結果を、上記の結果と合わせて図 1 に示した。図 1 から塩化リチウムの含有量がある範囲にある場合のみ酸素透

基底状態の原子から電子 1 個を取り去るのに必要なエネルギーと定義され、数値としては、

R. E. Douglas, D. H. McDaniel 著、新村陽一、日高才訳、'無機化学' 上巻 P. 40~41 (1968) 東京化学同人に示されている値を採用した。

(5) 金属イオンの結晶半径

上記参考書 P. 128 に示されている値を採用した。これは L. Pauling の 1 価半径の値から、イオンの荷電を考慮して換算した値である。

以下、本発明をより理解しやすくするために、比較実施例、実施例をあげて説明するが、これらに限定されるものではない。

実施例 1

相対粘度 2.4 (98% 硫酸中、25℃ で測定した値) のナイロン 6 パウダー (東レ製アイロン粉末 1001P) に塩化リチウム (関東化学特級無水塩化リチウム・試薬特級をそのまま用いた) を 6.8 モル% 添加して、ヘンシエルミキサーで十分混合した後、二軸押出機を用いてガット状に熔融押出してペレット化した。このペレットを押出機

過性が著しく小さくなることが分かる。

実施例 2

相対粘度 3.4 (98% 硫酸中、25℃ で測定した値) のナイロン 6 ペレット (東レ製 "アミラン" CM-1021T) に、塩化リチウム (関東化学製無水塩化リチウム・試薬特級) を 9.0 モル% 添加してヘンシエルミキサーで十分混合した後、二軸押出機を用いて、280℃ でガット状に熔融押出してペレット化した。このペレットを 1 台の押出機に供給し、285℃ で熔融させ、もう一台の押出機に供給し、 $\frac{2.5}{2.001}$ (98% 硫酸中、25℃ で測定した値) のナイロン 6 ペレット (東レ製 "アミラン" CM-1021T) を供給し、270℃ で熔融させた。これらの熔融ポリマを、塩化リチウムを含むナイロン 6 層が内層に、含まないナイロン 6 層が両外層になるような 3 層のシート状に共押出し、表面温度 50℃ にコントロールされたキヤステイングドラムで冷却固化し 190 μm の未延伸フィルムを作つた。外層の塩化リチウムを含まないナイロン 6 層の厚みは、それぞれ 38 μm ずつであ

つた。この未延伸フィルムを70℃で予熱し、赤外線ヒーターで加熱しつつ、長手方向に3.2倍延伸した。この延伸は2組のロールの周速差で行なわれ、延伸速度は10⁵%/分であつた。延伸直後に20℃の急冷ロールに巻きつけて急冷し一軸延伸フィルムを得た。

このフィルムをステンタに送り込み、100℃に加熱しつつ幅方向に4.0倍延伸した。延伸速度は5×10⁵%/分とした。次いで195℃で0.5秒間緊張熱固定した後、同じ温度でフィルム幅を元幅の5%弛緩させて弛緩熱処理し、次いで再度同温度で1.5秒間緊張熱固定した後、室温まで徐冷して二軸延伸三層フィルムを作つた(フィルム厚みは中間層が9μm、両外層が各々3μm、計15μmであつた)。このフィルムの中間層における塩化リチウム含有量は8.0モル%であつた。このフィルムの酸素透過性を測定したところ、3層複合フィルム全体として、15μmあたり9.8cc/m²・24hrsであり、金属ハロゲン化物を含まない15μmのナイロン6フィルムよりはるかに小さい値を示

や、フィルムの白化等はほとんど見られなかつた。

しかし、中間層の添加物やその含有量を第1表の比較例1～5のようにした時のフィルムは、同表に示したように酸素透過性を小さくすることができなかつた。

した。また、このフィルムのレトルト処理後の酸素透過性は15μmあたり10.5cc/m²・24hrsであり、レトルト処理による酸素透過性の増大や、フィルムの白化等はほとんど見られなかつた。ただしレトルト処理とは120℃のスチーム蒸気圧下で5分間処理することを意味する。

実施例3、比較例1～5

実施例2の塩化リチウムの代わりに、塩化カルシウム(関東化学製無水塩化カルシウム・試薬特級)を7.0モル%添加して、実施例2と同様に、塩化カルシウムを含むナイロン6層が内層に、塩化カルシウムを含まないナイロン^{6/10}層が両外層となるような3層構造の二軸延伸フィルムを作つた。(フィルム厚さは実施例2に同じ)。このフィルムの中間層における塩化カルシウム含有量は6.5モル%であり、酸素透過性は、3層複合フィルム全体として、15μmあたり8.7cc/m²・24hrsという小さい値を示した。またこのフィルムのレトルト処理後の酸素透過性は15μmあたり9.5cc/m²・24hrsであり、レトルト処理による性能の低下

第 1 表

	中 間 層 原 料 組 成			外 層 原 料	酸素透過性
	ポリマ	添 加 物	内層中の含有量 (モル%)		
実施例3	ナイロン6	塩化カルシウム	6.5	ナイロン610	3.3
比較例1	ナイロン6	塩化カルシウム	15.0	ナイロン610	9.3
2	ナイロン6	塩化カルシウム	0.2	ナイロン610	10.0
3	ナイロン6	硫酸カルシウム	6.6	ナイロン610	10.0
4	ナイロン6	酸化したタン	6.5	ナイロン610	10.0
5	ナイロン6	なし	0	ナイロン610	10.0

(注) 酸素透過性の値は、中間層に添加物を含まない時、すなわち、ナイロン6のみ
の酸素透過性を100とした時の相対値で示した。

実施例4, 5, 比較例6, 7

実施例3の3層複合積層フィルムの厚み構成を、中間層を $11\mu\text{m}$ 、両外層を各々 $2\mu\text{m}$ に変更し、また外層原料をナイロン12(東レ製「アミラン」CM-5051, FX-2)に変更した二軸延伸フィルム(実施例4)を作つた。この3層複合積層フィルム(実施例4)における塩化カルシウム含有量は6.5モル%であり、酸素透過性は3層複合積層フィルム全体として、 $15\mu\text{m}$ あたり $7.7\alpha/\text{m}^2$, 24hrsという小さい値を示した。またこのフィルムのレトルト処理後の酸素透過性は $8.8\alpha/\text{m}^2$, 24hrsであつた。

また、実施例3の3層複合積層フィルムの厚み構成を、中間層を $13\mu\text{m}$ 、両外層を $1\mu\text{m}$ に変更した二軸延伸フィルム(実施例5)を作り、それぞれの特性を第2表に示した。しかし、中間層の添加物や含有量を第2表の比較例6, 7のようにした時のフィルムは、同表に示したように酸素透過性を小さくすることができなかつた。

表 2

	中間層原料組成(A)	外層原料(B)	厚み構成比率 $B/A/B$ (μm)	酸素透過性	
				レトルト 処理前	レトルト 処理後
実施例4	ナイロン6 ポリマ	塩化カルシウム 添加物	2/11/2	30	34
5	ナイロン6	塩化カルシウム	1/13/1	25	38
比較例6	ナイロン6	炭酸カルシウム	2/11/2	100	160
7	ナイロン6	炭酸カルシウム	1/13/1	100	160

実施例5

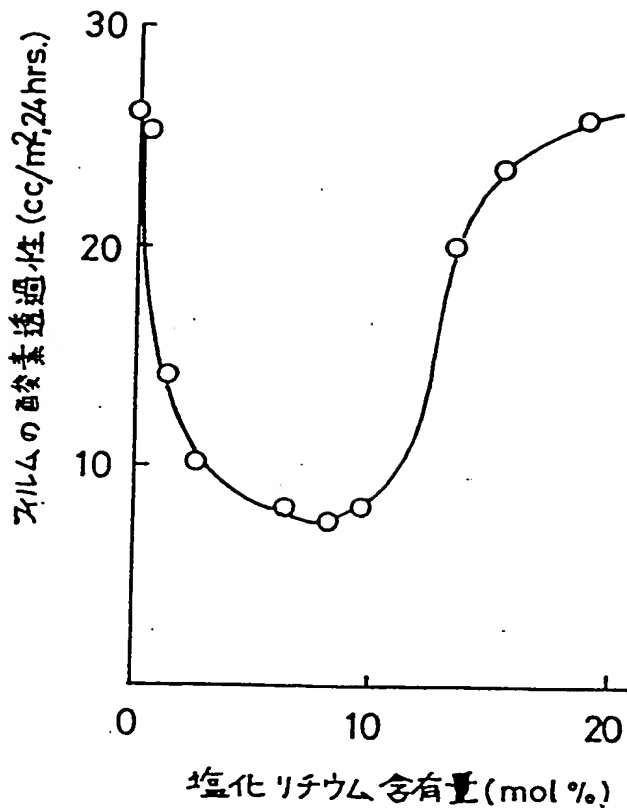
相対粘度4.2(98%硫酸中、25℃で測定した値)のナイロン6ペレット(東レ「アミラン」CM-1041)に、塩化ストロンチウム(和光純薬工業製無水塩化ストロンチウム・試薬特級)を4.0モル%添加して、ヘンシエルミキサーで十分混合した後、二軸押出機を用いてガット状に溶融押出してペレット化した。このペレットを押出機に供給し280℃でシート状に溶融押出し、表面温度50℃にコントロールされたキャスティングドラムで冷却固化し、 $200\mu\text{m}$ の未延伸フィルムを作つた。この未延伸フィルムを60℃で予熱し、赤外線ヒーターで加熱しつつ、長手方向に3.0倍延伸した。この延伸は2組のロールの周速差で行なわれ、延伸速度は $10^3\%$ /分であつた。延伸直後に20℃の急冷ロールに巻きつけて急冷し一軸延伸フィルムを得た。このフィルムをステンタに送り込み、90℃に加熱しつつ幅方向に4.5倍延伸した。延伸速度は $5 \times 10^3\%$ /分とした。195℃で0.5秒間緊張熱処理した後、同じ温度でフィルム

幅を元幅の5%弛緩させて弛緩熱処理し、次いで再度同温度で1.5秒間熱固定した後、室温まで徐冷して二軸延伸フィルムを作つた。このフィルム中の塩化ストロンチウム含有量は3.5モル%であり、酸素透過性は $15\mu\text{m}$ あたり、 $11\alpha/\text{m}^2$, 24hrsであり、もとのナイロン6二軸延伸フィルムより、はるかに小さい値を示した。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1で作つた単層二軸延伸フィルム厚さ $15\mu\text{m}$ の、塩化リチウム含有量と酸素透過性との関係を示す図である。

第1図



特開昭57-185349(8)
手 続 補 正 書

昭和 年 月 日
57.6.21

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和56年特許願第 54372号

2. 発明の名称

包装用ポリアミドフィルム

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

名 称 (315) 東レ株式会社

代表取締役 伊 藤 昌 壽
社 長



4. 補正命令の日付

自 発

5. 補正により増加する発明の数

なし

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

57.6.21

(1) 明細書 第10頁8行目

「ヘキサメチレン」を「ポリヘキサメチレン」と補正する。

(2) 同 第10頁10行目

「ポリアミドがメタキシ」を「ポリアミドがポリメタキシ」と補正する。

(3) 同 第11頁2行目

「アゾブター」を「アダブター」と補正する。

(4) 同 第13頁2行目

「メタキシリレ」を「ポリメタキシリレ」と補正する。

(5) 同 第15頁4行目

「OX-TRN」を「OX-TRAN」と補正する。

(6) 同 第18頁13行目

「CM-2001T」を「CM-2001」と補正する。

JP 57-185349A (Ref. 3)

SPECIFICATION

1. Title of the Invention: POLYAMIDE FILM FOR A PACKAGE

2. Claim

A polyamide film for a package comprising 1.0% to 13.0% by mole of at least one metal halide.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a polyamide film for a package which contains a metal halide and has low gas permeability.

Films each composed of a polyamide such as poly- ϵ -caprolactam and polyhexamethylene adipamide have excellent characteristics in tensile strength, toughness, heat resistance and the like, and have low gas permeability such as for oxygen, and hence they are in wide use for packaging of foods or the like. In order to further elongate the shelf lives of foods or the like, demands have been increased to further reduce the oxygen permeability.

To meet these demands, are known films obtained by applying an oxygen barrier polymer such as poly(vinylidene chloride) onto the surface of a polyamide film, or laminated films obtained by laminating a saponified product of an ethylene-vinyl acetate copolymer, which is an oxygen barrier polymer, on a polyamide. These films are, however, disadvantageous in that blushing or

swelling of the films occurs and their gas permeability such as for oxygen increases when subjected to high-temperature sterilization such as a so-called boiling treatment, retort treatment and high-retort treatment.

Furthermore, these films are disadvantageous in their markedly low productivity, because the production of the films requires coating or compounding with another type of polymers.

It is an object of the present invention to solve the above disadvantages of the conventional techniques, and to provide a polyamide film having a low permeance for gas such as oxygen, nitrogen, hydrogen, helium or argon, more particular, having a permeance for gas reduced to half that of the material polyamide film, without deteriorating the various useful characteristics of the polyamide film as a packaging film. The above characteristics include heat resistance, toughness, transparency, printability, laminating property and the like.

To achieve the above object, the present invention provides a polyamide film for a package comprising 1.0% to 13.0% by mole of at least one metal halide.

According to the present invention, the content of the metal halide to be incorporated into the polyamide should be equal to or more than 1.0% by mole and preferably equal to or more than 4.0% by mole to exhibit the effect of reducing the gas permeability. In contrast, if the content exceeds 13.0% by mole,

the gas permeability increases abruptly. When two types or more of metal halides are incorporated into the polymer, the total amount of the metal halides should be within the above range.

The term "metal halide" to be contained in the polyamide as used in the invention means and includes compounds composed of the following elements.

That is, the metal of the metal halide means any element selected from among Groups Ia through VIIa elements, Groups Ib through IVb elements and Group VIII elements of the Periodic Table of Elements, and the halogen of the metal halide means any element selected from Group VIIb elements of the Periodic Table of Elements.

Of the metal halides to be contained in the polymer according to the present invention preferred are those having the following characteristics:

(1) at least one of the metals constituting the metal halide has a first ionization potential of equal to or less than 10 eV.

(2) If the metal(s) constituting the metal halide is composed of any element belonging to the Group Ia elements alone, at least one metal has an ionic crystal radius of equal to or less than 0.9 angstroms.

Typical examples of the metal halides to be contained in the polymer according to the invention include, but are not limited to, the following compounds.

(1) magnesium chloride, magnesium bromide, magnesium iodide, calcium chloride, calcium bromide, strontium chloride.

(2) lithium chloride, lithium bromide, lithium iodide.

(3) cobalt chloride, copper chloride, zinc chloride, cobalt bromide, zinc bromide, nickel chloride.

(4) beryllium chloride, lanthanum chloride, cerium chloride, molybdenum chloride, chromium chloride.

(5) copper bromide, manganese chloride.

(6) calcium potassium chloride, aluminum sodium chloride, magnesium sodium chloride.

Any combination of these metal halides can be chosen when two or more types of the metal halides are incorporated into the polymer.

Polyamides used in the present invention include nylon 6, nylon 66, nylon 11, nylon 12, and other aliphatic polyamides, and copolymers thereof, and polyhexamethylene isophthalamide, polyhexamethylene (isophthalamide/terephthalamide) copolymers, poly-m-xylylene adipamide, poly(m-xylylene/p-xylylene)

adipamide and other aromatic polyamides. Among them, nylon 6, nylon 66, nylon 6/66 copolymers, (having a weight ratio of copolymers ranging from 95/5 to 80/20), polyhexamethylene isophthalamide, poly-m-xylylene adipamide or the like are typically preferred. Each of these polyamides can of course be used singly or as a blend of two or more components. For instance,

a blend of an aliphatic polyamide and an aromatic polyamide, such as a blend of nylon 6 and poly-m-xylylene adipamide, can be used.

The film of the present invention may be whichever of an unstretched film, mono-oriented film or bi-oriented film, of which a bi-oriented film is typically preferred. The film of the present invention can be a film coated on another substrate.

The production process of the film according to the invention will be now described in detail, which process should not be considered to limit the scope of the invention.

Processes for incorporating the metal halide into the polyamide include: a process comprising the step of adding the metal halide to the polyamide before, during or after the polymerization of the polyamide; or a process comprising the step of adding the metal halide to powder or pellets of the polyamide.

Alternately, use can be made of a process comprising the step of immersing pellets or powder of the polyamide, or a prepared unstretched, mono-oriented or bi-oriented film of the polyamide in a solution of the metal halide. The polyamide may further comprise a variety of additives (e.g., talc, silica, calcium stearate, ethylene-bis-stearamide) according to necessity.

Next, an illustrative process using nylon 6 as the polyamide will be described. A metal halide in a given amount is added

to nylon 6, and the resultant composition is molten and extruded at 260 to 300°C to a sheet, the sheet is cooled to 30 to 80°C and is solidified to give an unstretched film. The unstretched film is then heated to 50 to 140°C, and is stretched 2.5 to 4.5 times in the longitudinal direction at a rate of stretching of 10^4 to $10^6\%$ /min. This mono-oriented film is then heated to 60 to 140°C and is stretched 3.0 to 5.0 times in the widthwise direction at a rate of stretching of 1×10^3 to $4 \times 10^4\%$ /min. If necessary, the film is subjected to a heat treatment at 180 to 220°C for 0.5 to 10 seconds. When a higher degree of crystallization of the film is desired, the time period of the heat treatment may be increased or a wet heat treatment may be conducted. In the above description, the film is stretched first in the longitudinal direction and then in the widthwise direction. The stretching can be conducted in reversed order, or simultaneously in both the longitudinal and widthwise directions. The thus obtained bi-oriented film may of course be subjected to a known corona discharge treatment (e.g., in air, in nitrogen, or in carbon dioxide gas) or to a flame treatment.

The film of the present invention has only to have a polyamide film containing a metal halide as described above, and the advantages of the inventive film can further be exhibited when the film is made into a composite laminate film by forming a polymer layer for composite laminate, which contains no metal

halide, on both sides of the film of the invention. This composite laminate film is prepared by laminating a polymer for composite laminate on both sides of the inventive film which is not oriented or is monoaxially oriented, and where necessary stretching the resultant composite laminate film in the longitudinal direction and/or in the widthwise direction. According to necessity, an anchor coat adhesive layer can be interposed between the constitutive layers. The preferred polymers for composite laminate in this case are nylon 6, nylon 66, nylon 610, nylon 612, nylon 11, nylon 12, poly-m-xylylene adipamide, polyhexamethylene isophthalamide, and other polyamides, polyethylene, polypropylene and other polyolefins, "Addmer" (manufactured by Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), "Sarlyn" (manufactured by Du Pont), "MOLDEX" (manufactured by Sumitomo Bakelite Co., Ltd.) and other modified polyolefins. Among these polymers, polyamides are most desirable as polymers for composite laminate.

Of the polyamides, an aliphatic polyamide having a ratio of methylene groups to amide groups (CH_2/NHCO) in repeating unit of equal to or more than 5 and preferably equal to or more than 7 is desirable, from the points of water resistance, boiling resistance, retort resistance or the like. Each of the outer layers (layers containing no metal halide) of the composite laminate film should preferably have a thickness of $1\ \mu$ or more,

and more preferably 3 μ or more, from the points of water resistance, boiling resistance, retort resistance or the like. The ratio A/B of the layer (A) containing the metal halide relative to the layer (B) containing no metal halide is preferably set in the following manner according to the type of the polyamide containing the metal halide. To be more specific, when the polyamide constituting the inner layer is an aliphatic polyamide such as nylon 6 or nylon 66, the ratio A/B is equal to or more than 1, and preferably equal to or more than 2.3; when the polyamide is an amorphous aromatic polyamide such as a polyhexamethylene isophthalamide, the ratio A/B is equal to or more than 0.4 and preferably equal to or more than 1; and when the polyamide is a crystalline aromatic polyamide such as poly-m-xylylene adipamide, the ratio A/B is equal to or more than 0.1 and preferably equal to or more than 0.4, from the point of gas permeability.

The production process of the composite laminate film will now be described in detail, by taking a film using nylon 610 as the polymer for composite laminate as example in the interests of simplicity. A given amount of the metal halide is added to nylon 6 to give a composition, and the composition and nylon 610 containing no metal halide are fed to two extruders respectively, and the individual polymers are molten at 250 to 300°C, are passed through an adapter for three-layer composite, and are extruded

to give a sheet of molten three-layer composite composed of a nylon 6 layer containing the metal halide and nylon 610 layers containing no metal halide, in which the nylon 6 layer constitutes the inner layer, and the nylon 610 layers constitute both outer layers. The sheet is solidified by cooling to 30 to 80°C to give an unstretched film. The three-layer unstretched film is then heated to 50 to 140°C and stretched 2.5 to 4.5 times in the longitudinal direction at a rate of stretching of 10^4 to $10^6\%$ /min. The resultant mono-oriented film is heated to 60 to 140°C and stretched 3.0 to 5.0 times in the widthwise direction at a rate of stretching of 1×10^3 to $4 \times 10^4\%$ /min. If necessary, the film is then subjected to a heat treatment at 180 to 220°C for 0.5 to 10 seconds. When a higher degree of crystallization of the film is desired, the time period of the heat treatment may be increased or a wet heat treatment may be conducted.

In the polyamide film comprising the metal halide according to the present invention, the species of the metal halide and its content are strictly defined and thus a characteristic interaction between the metal halide and the polyamide occurs. The polyamide film of the invention has therefore the following features, in comparison with polyamide films containing no metal halide.

(1) The gas permeability for oxygen, nitrogen, carbon dioxide gas, hydrogen, helium, argon or other gas is extremely

low (for instance, the permeance for oxygen is half or less that of a polyamide film containing no metal halide).

(2) The film has strong nerve, resulting in improved workability in after-processing (e.g., printing process, packaging process).

(3) Polyamides are, naturally, polymers which can hardly be formed into films by a successive biaxially stretching method, which method is most excellent in productivity. The incorporation of the metal halide to such a polyamide permits the resulting polymer to be successively biaxially stretched with ease, and an improved productivity is obtained.

According to the composite laminate film which is obtained by forming a layer containing no metal halide as outer layers of the film of the present invention, the following advantages can be obtained in addition to the above advantages.

(1) When nylon 6, nylon 66, nylon 610, nylon 612, nylon 11, nylon 12, poly-m-xylylene adipamide or another polyamide is used as the polymer for composite laminate, a film having further enhanced boiling resistance, retort resistance and toughness can be obtained.

(2) When polypropylene, polyethylene or another polyolefin is used as the polymer for composite laminate, a film having further enhanced resistance against moisture permeation can be obtained.

(3) The use of "Admer" (manufactured by Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.) or "Sarlyn" (manufactured by Du Pont) as the polymer for composite laminate can yield a film having further enhanced resistance against moisture permeation and heat-sealing property.

As described above, the film of the present invention has the excellent characteristics as above without deteriorating various useful characteristics of a polyamide film, such as toughness, heat resistance, transparency and the like. The film can therefore be applied to the following applications.

(1) Packaging of pharmaceutical preparations and foods (e.g., snack foods, friedcakes, bean pastes) which should be protected from deterioration or denaturation by oxygen.

(2) Packaging of foods (e.g., meat products, aquatic products, daily products) which require a high temperature sterilization treatment (retort treatment).

(3) Packaging of foods and beverages (e.g., coffee, green tea, dried laver) whose aroma should be protected from dispersion.

(4) Packaging of machine parts, which requires both antioxidation property and toughness.

The terms and measuring methods and criteria for determination of the characteristics used in the present invention will now be described together below.

(1) Permeances for oxygen of films

(a) Measuring methods

The permeance was measured under conditions of a temperature of 20°C and relative humidity of 0%, using an apparatus for measuring permeance for oxygen, type OX-TRAN 100 (Modern Control Co., Ltd.).

(b) Criteria

When the permeance for oxygen of a test sample was half or less that of an original polyamide film, it was assessed that the metal halide produced an effect.

(2) Measurements of metal halide contents in film

A sample was subjected to dry ashing and then dissolved in a solvent to give a solution, and a metal component in the sample solution was quantitatively analyzed by atomic absorption, and the amount of the metal halide was calculated from the amount of the metal.

(3) "% by mole"

The term "% by mole" as used in the present invention for indicating the contents of the metal halides means a value obtained by dividing the number of moles of the contained metal halide by the number of moles of contained repeating units of polyamide, and multiplying the obtained value by 100.

(4) First ionization potential of the metal

It is defined as the energy required for removing one

electron from an atom in its ground state, and the values described in B. E. Douglas, D. H. McDaniel; Youichi Niimura, Hitoshi Hidaka, trans. "Inorganic Chemistry" I, Tokyo Kagaku-Dojin, Tokyo Japan, p.40-41(1968) were employed.

(5) Ionic crystal radius of metal

The values described at page 128 of the above mentioned reference were employed. These values were calculated from the values of radius of monovalent ions described by L. Pauling, in consideration of ionic charges.

The present invention will be further described in detail with reference to several comparative examples and examples below, which should not be considered to limit the scope of the invention.

Example 1

To powder of nylon 6 (Nylon Powder 1001P, manufactured by Toray Industries, Inc.) having a relative viscosity of 2.4 (determined in 98% sulfuric acid, at 25°C) was added 6.8% by mole of lithium chloride (anhydrous lithium chloride, a guaranteed reagent as intact, manufactured by Kanto Kagaku Co., Ltd.), and the mixture was sufficiently blended with a Henschel mixer, and was molten and extruded, using a biaxial extruder, in the form of stringing to give pellets. The pellets were fed to an extruder and were molten and extruded at 270°C to give a sheet. The extruded sheet was wrapped around a casting drum, whose surface

temperature was controlled to 50°C, and was cooled and solidified to give an unstretched film 170 μm in thickness.

The unstretched film was preheated at 80°C for 20 seconds with a film stretcher (manufactured by T. M. Long Co., Ltd.), and was concurrently stretched biaxially three times each in the longitudinal and widthwise directions. The rate of stretching in this step was 3,000%/min. Immediately after stretching, the oriented film was subjected to a stretching heat treatment at 190°C for 20 seconds. The lithium chloride content of the treated film was found to be 6.3% by mole, revealing that it was almost the same with the amount added to the composition. The permanence for oxygen of the bi-oriented film thus obtained was found to be 8 cc/(m² 24 hrs) per 15 μm . Separately, a series of bi-oriented films were prepared in the same manner as above, except that the amount of lithium chloride to be added was varied in the range from 0 to 20% by mole, and the lithium chloride contents and permeances for oxygen of the obtained films were determined. Fig. 1 illustrates these and above results. Fig. 1 shows that the permanence for oxygen was remarkably decreased only when the lithium chloride content was within a certain range.

Example 2

To powder of nylon 6 ("AMILAN" CM-1021T, manufactured by Toray Industries, Inc.) having a relative viscosity of 3.4 (determined in 98% sulfuric acid, at 25°C) was added 9.0% by mole

of lithium chloride (anhydrous lithium chloride, a guaranteed reagent of Kanto Kagaku Co., Ltd.), and the mixture was sufficiently blended with a Henschel mixer, and was molten and extruded at 280°C, using a biaxial extruder, in the form of stringing to give pellets. The pellets were fed to an extruder and was molten at 285°C, and separately, pellets of nylon 610 ("AMILAN" CM-2001, manufactured by Toray Industries, Inc.) having a relative viscosity of 2.5 (determined in 98% sulfuric acid, at 25°C) was fed to another extruder and was molten at 270°C. The molten polymers were coextruded to give a three-layer sheet in which a nylon 6 layer containing lithium chloride constituted the inner layer and nylon 610 layers containing no lithium chloride constituted both outer layers. The obtained three-layer film was cooled and solidified on a casting drum, whose surface temperature was controlled to 50°C, to give a 190- μ m unstretched film. Each of the nylon 610 outer layers containing no lithium chloride had a thickness of 38 μ m. The unstretched film was then preheated at 70°C, and was stretched 3.2 times in the longitudinal direction while heating by an infrared heater. The stretching was carried out by difference in circumferential speed between two pairs of rolls, at a rate of stretching of 10⁵%/min. The stretched film was quenched by wrapping the film around a quenching roll at 20°C immediately after stretching, thereby yielding a mono-oriented film.

The obtained film was fed to a stentering machine and was stretched 4.0 times in the widthwise direction while heating to 100°C, at a rate of stretching of $5 \times 10^3\%$ /min. The oriented film was then subjected to a stretching heat setting treatment at 195°C for 0.5 second, then was subjected to a relaxation heat treatment at the same temperature by relaxing the width of the film wider than the original width of the film by a factor of 5%, followed by another stretching heat setting treatment at the same temperature for 1.5 seconds. The film was then gradually cooled to room temperature to give a bi-oriented three-layer film (having a total film thickness of 15 μm , including the inner layer 9 μm thick and the outer layers each 3 μm thick). The inner layer of this film had a lithium chloride content of 8.0% by mole. The overall permanence for oxygen of the three-layer composite film was found to be 9.8 cc/(m² 24 hrs) per 15 μm , which was markedly smaller than that of a 15- μm nylon 6 film containing no metal halide. The permanence for oxygen of this film after a retort treatment was 10.5 cc/(m² 24 hrs) per 15 μm , indicating that increase in permeance for oxygen due to the retort treatment and whitening of the film were negligible. The term "retort treatment" as used herein means a treatment at 120°C under steam pressure for 5 minutes.

Example 3 and Comparative Examples 1 through 5

A three-layer bi-oriented film was prepared in the same

manner as in Example 2, except that 7.0% by mole of calcium chloride (anhydrous calcium chloride, a guaranteed reagent manufactured by Kanto Kagaku Co., Ltd.) was added instead of lithium chloride used in Example 2, and that a nylon 6 layer containing calcium chloride constituted the inner layer and nylon 610 layers containing no calcium chloride constituted the outer layers. (The thickness of the film was identical with that of Example 2.) The intermediate layer (inner layer) of the film had a calcium chloride content of 6.5% by mole, and the three-layer composite film had an overall permanence for oxygen as low as 8.7 cc/(m² 24 hrs) per 15 μm. The permanence for oxygen of the film after a retort treatment was 9.5 cc/(m² 24 hrs) per 15 μm, indicating that almost no deterioration in performances and whitening of the film due to the retort treatment were negligible.

Separately, a series of films were prepared in the same manner as above, except that the additive and its content were changed as shown in Comparative Examples 1 through 5 indicated in Table 1. These films could not reduce the permeances for oxygen, as shown in the table.

Table 1

Note: Permeances for oxygen are indicated as relative values obtained by setting the permanence for oxygen of a film in which the intermediate layer contains no additive, i.e. contains nylon

6 alone, at 100.

Examples 4 and 5, and Comparative Examples 6 and 7

A bi-oriented film (Example 4) was prepared in the same manner as in Example 3, except that the intermediate layer and the outer layers of the three-layer composite laminate film obtained in Example 3 were respectively changed to have a thickness of 11 μm , and 2 μm each, and that the material of the outer layers was changed to nylon 12 ("AMILAN" CM-5051 FX-2, manufactured by Toray Industries, Inc.). The thus obtained three-layer composite laminate film had a calcium chloride content in its intermediate layer of 6.5% by mole and an overall permeance for oxygen of as low as 7.7 cc/(m² 24 hrs) per 15 μm . The permeance for oxygen of this film after a retort treatment was 8.8 cc/(m² 24 hrs).

In addition, a bi-oriented film (Example 5) was prepared in the same manner as in Example 3, except that the intermediate layer and the outer layers of the three-layer composite laminate film obtained in Example 3 were respectively changed to have a thickness of 13 μm , and 1 μm each. The characteristics of the obtained film are shown in Table 2. Separately, a series of films were prepared in the same manner as above, except that the additive and its content were changed as shown in Comparative Examples 6 and 7 indicated in Table 2. These films could not reduce the permeances for oxygen, as shown in the table.

Table 2

Example 5

To pellets of nylon 6 ("AMILAN" CM-1041, manufactured by Toray Industries, Inc.) having a relative viscosity of 4.2 (determined in 98% sulfuric acid, at 25°C) was added 4.0% by mole of strontium chloride (anhydrous strontium chloride, a guaranteed reagent of Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), and the mixture was sufficiently blended with a Henschel mixer, and was molten and extruded, using a biaxial extruder, in the form of stringing to give pellets. The pellets were fed to an extruder and were molten and extruded at 280°C to give a sheet. The sheet was wrapped around a casting drum, whose surface temperature was controlled to 50°C, and was cooled and solidified to give an unstretched film 200 μ m in thickness. The unstretched film was then preheated at 60°C, and was stretched 3.0 times in the longitudinal direction while heating by an infrared heater. The stretching was carried out by a difference in circumferential speed between two pairs of rolls, at a rate of stretching of $10^5\%$ /min. The stretched film was quenched by wrapping the film around a quenching roll at 20°C immediately after stretching, thereby yielding a mono-oriented film. The obtained film was fed to a stentering machine and was stretched 4.5 times in the widthwise direction while heating at 90°C, at a rate of stretching was set at $5 \times 10^3\%$ /min. The oriented film was then subjected

to a stretching heat treatment at 195°C for 0.5 second, then to a relaxation heat treatment at the same temperature by relaxing the width of the film wider than the original width of the film by a factor of 5%, followed by another stretching heat treatment at the same temperature for 1.5 seconds. The film was then gradually cooled to room temperature to give a bi-oriented three-layer film (having an overall film thickness of 15 μm , including the inner layer 9 μm thick and the outer set of layers each 3 μm thick). The inner layer of this film had a strontium chloride content of 3.5% by mole. The overall permanence for oxygen of the three-layer composite film was found to be 11 cc/(m² 24 hrs) per 15 μm , which was markedly smaller than that of a bi-oriented film of the material nylon 6.

4. Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is a diagram showing the relationship between lithium chloride content and permanence for oxygen of a bi-oriented single layer film 15 μm in thickness obtained in Example 1.

Patentee: Toray Industries, Inc.

Table 1
第 1 表

Composition of the raw material of the intermediate layer

Content in the intermediate layer (mol.%)

raw material of the outer layer

Oxygen permeability

	中間層原料組成			外層原料	酸素透過性
	polymer ポリマ	Additive 添加物	内層中の含有量 (モル%)		
実施例 3	ナイロン 6	CaCl_2 塩化カルシウム	6.5	Nylon ナイロン 610	33
比較例 1	ナイロン 6	CaCl_2 塩化カルシウム	15.0	Nylon ナイロン 610	93
2	ナイロン 6	CaCl_2 塩化カルシウム	0.2	Nylon ナイロン 610	100
3	ナイロン 6	CaSO_4 硫酸カルシウム	6.6	Nylon ナイロン 610	100
4	ナイロン 6	TiO_2 酸化チタン	6.5	Nylon ナイロン 610	100
5	ナイロン 6	NOTHING なし	0	Nylon ナイロン 610	100

Example
Comparative Example

(注) 酸素透過性の値は、中間層に添加物を含まない時、すなわち、ナイロン 6 のみの

の酸素透過値を 100 とした時の相対値で示した。

(Note) Oxygen permeability shows a relative value against the value 100 of pure Nylon 6.

Ref. 3

Table 2.

第 2 表

	中間層原料組成 (A)		外層原料 (B)	厚み構成比率 $B/A/B$ (μm)	酸素透過性	
	polymer ポリマ	additive 添加物			レトリート 処理前	レトリート 処理後
実施例 4	Nylon ナイロン6	$CaCl_2$ 塩化カルシウム	Nylon ナイロン12	2/11/2	30	34
5	Nylon ナイロン6	$CaCl_2$ 塩化カルシウム	Nylon ナイロン12	1/13/1	25	38
比較例 6	Nylon ナイロン6	$CaCO_3$ 炭酸カルシウム	Nylon ナイロン12	2/11/2	100	160
7	Nylon ナイロン6	$CaCO_3$ 炭酸カルシウム	Nylon ナイロン12	1/13/1	100	160

Example

Comparative
Examplecontent in the intermediate
layer (mol. %)raw material
of the outer
layer(B)ratio of thickness
 $B/A/B$

Before retort

After
retort